

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-022274

(43)Date of publication of application : 23.01.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/3065
 C23F 4/00
 H01L 21/461
 H01L 21/3213
 H01L 27/108
 H01L 21/8242

(21)Application number : 08-178237

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 08.07.1996

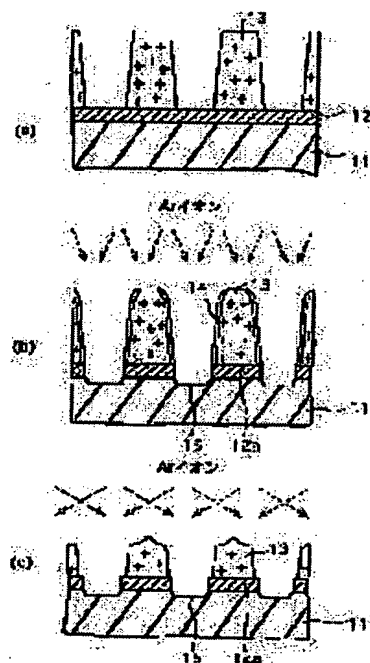
(72)Inventor : ASHIDA YUTAKA

(54) ETCHING METHOD AND MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve various problems caused by sputter etching such as removal of residue of an etching product regarding an etching method for sputter-etching a chemically stable film according to a mask pattern.

SOLUTION: A mask pattern 13 is formed on an etching object 12. Then, ion which goes almost straight is cast at a first incident angle for removing the etching object 12 which is exposed from the mask pattern 13 by sputter-etching. Then, ion is cast at a second incident angle which is larger than the first incident angle for sputter-etching and an etching product 14 attaching to a side wall of the mask pattern 13 in the preceding etching process is removed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-22274

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月23日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	P I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/3085			H 0 1 L 21/302	A
C 2 3 F 4/00			C 2 3 F 4/00	A
H 0 1 L 21/461			H 0 1 L 21/461	
21/3213			21/88	D
27/108			27/10	6 5 1
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-178237

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月8日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72) 発明者 芦田 裕

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

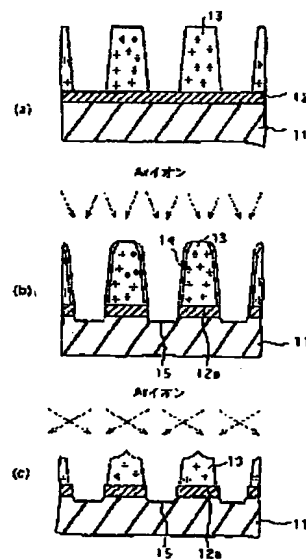
(74) 代理人 弁理士 岡本 啓三

(54) 【発明の名称】 エッチング方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】マスクパターンに従って化学的に安定な膜をスパッタエッチングするエッチング方法に関し、エッチング生成物の残差の除去等スパッタエッチングに基づく種々の問題を解決する。

【解決手段】被エッチング物12の上にマスクパターン13を形成する工程と、ほぼ直進するイオンを第1の入射角度で照射してマスクパターン13から露出する被エッチング物12をスパッタエッチングし、除去する第1のエッチング工程と、第1の入射角度よりも大きい第2の入射角度でイオンを照射してスパッタエッチングし、第1のエッチング工程でマスクパターン13の側壁に付着したエッチング生成物14を除去する第2のエッチング工程とを有する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 被エッチング物の上にマスクパターンを形成する工程と、

ほぼ直進するイオンを第1の入射角度で照射して前記マスクパターンから露出する被エッチング物をスパッタエッチングし、除去する第1のエッチング工程と、

前記第1の入射角度よりも大きい第2の入射角度で前記イオンを照射してスパッタエッチングし、前記第1のエッチング工程で前記マスクパターンの側壁に付着したエッチング生成物を除去する第2のエッチング工程とを有するエッチング方法。

【請求項2】 前記被エッチング物は、Pt膜、Ir膜、Ru膜、IrO₂膜、或いはRuO₂膜の単層膜、又はこれらの2以上からなる多層膜であることを特徴とする請求項1に記載のエッチング方法。

【請求項3】 絶縁膜上に反応性エッチングの可能な第1の導電膜を形成し、その上に第2の導電膜を形成する工程と、

前記第2の導電膜の上にマスクパターンを形成する工程と、

ほぼ直進するイオンを第1の入射角度で照射して前記マスクパターンから露出する第2の導電膜をスパッタエッチングし、除去する第1のエッチング工程と、

前記第1の入射角度よりも大きい第2の入射角度で前記イオンを照射してスパッタエッチングし、前記第1のエッチング工程で前記マスクパターンの側壁に付着したエッチング生成物を除去する第2のエッチング工程と、反応性エッチングにより前記第1の導電膜をエッチングし、除去する工程とを有するエッチング方法。

【請求項4】 前記第1の導電膜はTi膜、TiN膜の単層膜又はこれらを1以上含む多層膜であり、前記第2の導電膜は、Pt膜、Ir膜、Ru膜、IrO₂膜、或いはRuO₂膜の単層膜、又はこれらの2以上からなる多層膜であることを特徴とする請求項3に記載のエッチング方法。

【請求項5】 請求項3に記載のエッチング方法により前記第1の導電膜及び前記第2の導電膜からなる第1の電極を形成した後、

前記第2の導電膜上にキャパシタ絶縁膜となる絶縁膜を形成する工程と、

前記絶縁膜の上に第3の導電膜及び第4の導電膜を形成し、第2の電極を形成する工程とを有する半導体装置の製造方法。

【請求項6】 前記第1及び第4の導電膜はTi膜、TiN膜の単層膜又はこれらを1以上含む多層膜であり、前記第2及び第3の導電膜はPt膜、Ir膜、Ru膜、IrO₂膜、或いはRuO₂膜の単層膜、又はこれらの多層膜であることを特徴とする請求項5に記載の半導体装置の製造方法。

【請求項7】 前記絶縁膜は、チタン酸ストロンチウム

膜(SrTiO₃膜)、チタン酸ストロンチウムバリウム膜(Ba, Sr, ..., TiO₃膜)、チタン酸ジルコニウム酸鉛膜(PbZr, ..., Ti, O₃膜)又はタンタル酸ストロンチウムビスマス膜(SrBi₂Ta₂O₇膜)であることを特徴とする請求項5又は請求項6に記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エッチング方法及び半導体装置の製造方法に関し、より詳しくは、マスクパターンに従って化学的に安定な膜をスパッタエッチングするエッチング方法及びそのエッチング方法を用いた半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体装置の高密度化に伴い、2つの電極の間に高誘電率絶縁膜を挟んだキャパシタを用いることが必要になってきている。この場合、電極の表面に誘電率の低い酸化膜等が形成されると容量値が減ってくるので、電極材料としてその表面に酸化膜が形成されないような化学的に安定な金属が用いられる。そのような金属として、Pt等があるが、化学的に安定な金属であるため、それをエッチングするのに通常の反応性イオンエッチング(RIE)を用いることができない。

【0003】上記化学的に安定な金属膜をエッチングする方法として、その金属膜にイオンを当てて金属膜の構成原子をイオン衝撃によりはき出すように物理的にエッチングするスパッタエッチング法が考えられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、スパッタエッチング法によりPt膜等化学的に安定な金属膜をエッチングした例はあまり見かけない。また、スパッタエッチング法を用いる場合、物理的なエッチング法であるため、エッチングすべき膜のほか、下地の膜もエッチングされてしまう恐れがあり、この点の問題の解決も望まれる。

【0005】その他、スパッタエッチングに付随する種々の問題が生じる可能性があり、それらの問題を抽出し、その解決を図ることも必要である。本発明は、上記の従来例の問題点に鑑みて創作されたものであり、マスクパターンに従って化学的に安定な膜をスパッタエッチングすることができ、しかも下地の絶縁膜のエッチングを防止する等、スパッタエッチングに付随する種々の問題の解決を図ることが可能なエッチング方法及びこのエッチング方法を用いた半導体装置の製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題は、第1の発明である、被エッチング物の上にマスクパターンを形成する工程と、ほぼ直進するイオンを第1の入射角度で照射して前記マスクパターンから露出する被エッチング物を

スパッタエッチングし、除去する第1のエッチング工程と、前記第1の入射角度よりも大きい第2の入射角度で前記イオンを照射してスパッタエッチングし、前記第1のエッチング工程で前記マスクパターンの側壁に付着したエッチング生成物を除去する第2のエッチング工程とを有するエッチング方法によって解決され、第2の発明である、前記被エッチング物は、Pt膜、Ir膜、Ru膜、IrO₂膜、或いはRuO₄膜の単層膜、又はこれらの2以上からなる多層膜であることを特徴とする第1の発明に記載のエッチング方法によって解決され、第3の発明である、絶縁膜上に反応性エッチングの可能な第1の導電膜を形成し、その上に第2の導電膜を形成する工程と、前記第2の導電膜の上にマスクパターンを形成する工程と、ほぼ直交するイオンを第1の入射角度で照射して前記マスクパターンから露出する第2の導電膜をスパッタエッチングし、除去する第1のエッチング工程と、前記第1の入射角度よりも大きい第2の入射角度で前記イオンを照射してスパッタエッチングし、前記第1のエッチング工程で前記マスクパターンに付着したエッチング生成物を除去する第2のエッチング工程と、反応性エッチングにより前記第1の導電膜をエッチングし、除去する工程とを有するエッチング方法によって解決され、第4の発明である、前記第1の導電膜はTi膜、TiN膜の単層膜又はこれらを1以上含む多層膜であり、前記第2の導電膜は、Pt膜、Ir膜、Ru膜、IrO₂膜、或いはRuO₄膜の単層膜、又はこれらの2以上からなる多層膜であることを特徴とする第3の発明に記載のエッチング方法によって解決され、第5の発明である、第3の発明に記載のエッチング方法により前記第1の導電膜及び前記第2の導電膜からなる第1の電極を形成した後、前記第2の導電膜上にキャパシタ絶縁膜となる絶縁膜を形成する工程と、前記絶縁膜の上に第3の導電膜及び第4の導電膜を形成し、第2の電極を形成する工程とを有する半導体装置の製造方法によって解決され、第6の発明である、前記第1及び第4の導電膜はTi膜、TiN膜の単層膜又はこれらを1以上含む多層膜であり、前記第2及び第3の導電膜はPt膜、Ir膜、Ru膜、IrO₂膜、或いはRuO₄膜の単層膜、又はこれらの多層膜であることを特徴とする第5の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決され、第7の発明である、前記絶縁膜は、チタン酸ストロンチウム膜(SrTiO₃膜)、チタン酸ストロンチウムバリウム膜(Ba_xSr_{1-x}TiO₃膜)、チタン酸ジルコン酸鉛膜(PbZr_{1-x}Ti_xO₃膜)又はタンタル酸ストロンチウムビスマス膜(SrBi₂Ta₂O₁₀膜)であることを特徴とする第5又は第6の発明に記載の半導体装置の製造方法によって解決される。

【0007】上記本発明においては、最初にマスクパターンから露出する被エッチング物にほぼ直交するイオンを第1の入射角度で入射させてエッチングし、そのエ

ッチング後に第1の入射角度よりも大きい第2の入射角度に変えてエッチングをしている。第1の入射角度のとき、即ち被エッチング物の平面へのミリング角度が小さいとき、マスクパターンから露出する被エッチング物が主に異方性エッチングされ、第1の入射角度よりも大きい第2の入射角度のとき、即ち被エッチング物の平面へのミリング角度が大きくなり、側壁のエッチング生成物の平面へのミリング角度が小さくなるとき、側壁に付着したエッチング生成物が主として異方性エッチングされる。

【0008】このように、入射角度を2段階に変えたエッチングを行うことによって、化学的に安定な被エッチング物をスパッタエッチングし、かつマスクパターンの側壁にエッチング生成物を残さないようにすることができる。また、被エッチング物として絶縁膜上に反応性エッチングが可能な第1の導電膜、例えばTi膜、TiN膜の単層膜又はこれらを1以上含む多層膜を形成し、その上に第2の導電膜、例えばPt膜、Ir膜、Ru膜、IrO₂膜、或いはRuO₄膜の単層膜、又はこれらの多層膜を形成している。

【0009】第2の導電膜の下地に第1の導電膜を有するため、第2の導電膜のスパッタエッチングの際、絶縁膜を過剰エッチングから保護することができる。特に、第1の導電膜としてTi膜やTiN膜を用いることにより、第2の導電膜との間でスパッタエッチングの選択性を持たせることが可能である。また、第1の導電膜は反応性エッチングが可能であるため、第1の導電膜のエッチングの際、エッチング種を適切に選択することにより絶縁膜との間でエッチングの選択性を持たせることができる。このため、第1の導電膜が過剰にエッチングされた場合でも絶縁膜がエッチングされるのを防止することができる。

【0010】また、TiN膜等は下地の絶縁膜からのシリコンに対する高いバリア性を有する。更に、Pt膜等からなる第2の導電膜上にキャパシタ絶縁膜となる高誘電率絶縁膜を形成した場合、Pt膜等は化学的に安定であるので、高誘電率絶縁膜から供給される酸素により第2の導電膜の表面上に低誘電率の金属酸化物膜等が生成するのを防止することができる。

【0011】以上により、キャパシタの容量値が低下するのを防止することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(1) 本願発明者の調査

まず、化学的に安定な金属膜のエッチング方法を調査し、そのエッチング方法に係る問題点を把握した。

【0013】以下に、ECRエッチング法によりPt膜をエッチングした実験について説明する。エッチングガスとして、Ar単独のもの、及びArに反応性ガスCF

を加えたものを用いた。その結果によれば、表1に示すように、Ar単独でもArに反応性ガスCF₄を加えてもエッチングレート(E.R.)は変わらない。 *

No.	反応ガス条件			RFパワー印加		エッチング レート(E.R.) nm/分	注2) フェンス の有無
	Ar	CF ₄	圧力	プラズマ	バイアス		
	%	%	mTorr	W	W		
1	100	—	1	1000	800	119	有
2	80	20	1	1000	800	110	有
3	60	40	1	1000	800	116	有

注1) レジストマスクのアッシング条件

反応ガス: O₂ 1.5Torr

処理時間: 10分

注2) フェンスとはレジストマスクの側面に付着したエッチング生成物のことである。

【0015】このことから、Pt膜等は化学的にエッチングされず、物理的にのみエッチングされることが分かる。図10(a)~(c)は、物理的なエッチング法であるスパッタエッチングにより化学的に安定な金属膜をエッチングする方法について示す断面図である。エッチング装置としてミリング装置を用い、エッチング種としてArイオンを用いる。

【0016】まず、図10(a)に示すように、絶縁膜1上に化学的に安定な金属膜、例えば膜厚120nmのPt膜2を形成した後、膜厚1.2μmのレジスト膜をパターンニングし、マスクパターン3を形成する。次に、図10(b)に示すように、Arガス圧0.2mTorr、印加直流電圧600V、印加電流212mAの条件で、Arイオンを照射し、マスクパターン3に従ってPt膜2をエッチングする。このとき、Arイオンがマスクパターン3の間に露出するPt膜2に達するように、Arイオンの入射角度は垂直入射に近い角度とされる。

【0017】所定の時間の後、Pt膜2がエッチングされ、マスクパターン3の下にPt膜2aが残る。その後、図10(c)に示すように、酸素ガス圧1.5Torrの条件で、10分間、マスクパターン3をアッシングして除去する。しかし、上記のエッチング方法では、マスクパターン3に従ってPt膜2をエッチングしたとき、図10(b)に示すように、マスクパターン3の側壁にエッチング生成物(フェンス)4が再付着し、マスクパターン3を除去してもそれがそのまま残ってしまう。このエッチング生成物4は後の工程でとれて、Pt膜2a間をショートしたり、パーティクルとなってCVD装置等の汚染を生じさせたりしてしまう。このエッチング生成物4は、表1に示すように、ECRエッチング法でも生じており、化学的に安定な金属膜をエッチングする場合には避けられない問題であると考えられる。

【0018】また、スパッタエッチングなので、Pt膜

2と下地の絶縁膜1との間の選択性がとれず、図10(b)に示すように、オーバエッチングにより絶縁膜1が相当量エッチングされてしまう。このため、段差が大きくなってこの上に多層膜を形成することが困難になる。以下に、これらの問題を解決することができる本発明の実施の形態について説明する。

【0019】(2)本発明の第1の実施の形態

化学的に安定な金属をエッチングするためにはスパッタエッチングに限ることが上記調査により分かった。このスパッタエッチングに用いるイオンは指向性が高いため、スパッタエッチングにおいては被エッチング面へのイオンの入射角度に依存してエッチングレートが変化する。このことを下記のスパッタエッチング装置を用いて確認した。その調査方法及び結果を以下に説明する。

【0020】まず、スパッタエッチング装置の例として、被エッチング面へのイオンの入射角度が変えられるミリング装置について図5を参照しながら説明する。図5はミリング装置の概略の構成を示す模式図である。31はその内部がエッチング室31aとなる仕切り壁である。34は仕切り壁31に取り付けられた、Arイオンを生成し、エッチング室31a内の被エッチング物35に向かって出射するイオン銃である。

【0021】32はエッチング室31a内に備えられた電子供給板であり、電子供給板32から放出された電子は被エッチング物35に到達したArイオンを中性化し、被エッチング物35の帯電を防止する。33は被エッチング物35の保持具で、イオン銃34と対向する位置に設置されている。保持具33は被エッチング物35を保持したまま、被エッチング物35の載置面に平行な軸を中心として回転し、被エッチング面へのArイオンの入射角度αを変えることができるようになっている。ここで入射角度αとは保持具33の載置面に垂直な方向

とA r イオンの照射方向とのなす角度のことである。また、保持具33は載置面に垂直な中心軸の回りを回転するようになっており、A r イオン照射中に回転させることにより、全方位にわたって一定の入射角度 α が保持されたままA r イオンの照射を受けることができる。

【0022】この装置を用いてミリング角度 θ_1 、 θ_2 に対するP t 膜のエッチングレートを調査した。ミリング角度 θ_1 は入射角度 α に等しい。また、ミリング角度 θ_2 は平面に垂直な側壁へのA r イオンの入射角度に等しく、 $90^\circ - \alpha$ ($= \theta_1$) で表される。その結果を図6に示す。同図に示すように、通常、ミリング角度 θ_1 が大きくなるにつれてエッチングレートも大きくなり、ミリング角度 θ_1 が 45° ではほぼ最大になる。ミリング角度 θ_1 が 45° を越えて大きくなっていくとエッチングレートは逆に小さくなり、 60° 以上ではエッチングレートは小さくなる。しかし、P t 等ミリング角度 θ_1 が大きくなるにつれてエッチングレートは小さくなる。

【0023】このような調査結果に基づいて、P t 膜(被エッチング物)をエッチングし、さらにマスクパターンの側壁に付着するエッチング生成物を除去するため、以下のようなエッチング方法が考えられる。即ち、まずマスクパターンの間に露出するP t 膜をエッチングするため、マスクパターンに妨害されないようにP t 膜の平面にほぼ垂直な方向からA r イオンを入射させる。この場合、ミリング角度 θ_1 は小さく、P t 膜の平面に垂直な側壁への入射角度(ミリング角度 θ_2)は大きくなる。これにより、マスクパターンの間に露出するP t 膜に対する異方性エッチングが主となる。

【0024】エッチングが完了したら、A r イオンの入射角度 α を大きくする。即ち、ミリング角度 θ_1 を大きくし、P t 膜の平面に垂直な側壁へのミリング角度 θ_2 を小さくする。これにより、側壁に付着したエッチング生成物に対する異方性エッチングが主となる。図1

(a) ~ (c)、図2(a)は、本発明の第1の実施の形態に係る、化学的に安定な金属膜のエッチング方法について示す断面図である。また、図2(b)は平面図であり、その1-1線断面図が図2(a)の断面図に相当する。エッチング装置として図5に示すミリング装置を用い、かつエッチング槽としてA r イオンを用いた。

【0025】まず、図1(a)に示すように、不図示のシリコン基板上のシリコン酸化膜(絶縁膜)11の上に膜厚120nmのP t 膜(被エッチング物)12を形成した後、P t 膜12上に幅 $0.3\mu\text{m}$ ×長さ $0.8\mu\text{m}$ 、膜厚 $0.76\mu\text{m}$ の複数のマスクパターン13を間隔 $0.3\mu\text{m}$ で形成する。次に、図5(a)の保持具33にシリコン基板を載置し、保持具33を回転させる。続いて、図1(b)に示すように、印加直流電圧800V、印加電流212mAの条件で、A r イオンを照射し、マスクパターン13に従ってP t 膜12をエッチン

グする。このとき、図5(b)に示すように、A r イオンがマスクパターン13の間に露出するP t 膜12に達するように、A r イオンの入射角度 α は 15° に設定されている。A r イオンの入射角度 α を垂直な方向から僅かに傾けているのは、A r イオンの反跳によるイオン銃34への逆流を防止するためである。これにより、ミリング角度 θ_1 が小さく、かつミリング角度 θ_2 が大きくなり、マスクパターン13の間に露出するP t 膜12に対する異方性エッチングが主となる。

【0026】3分経過後、マスクパターン13に覆われていない箇所のP t 膜12がエッチングされ、マスクパターン13の下にP t 膜12aが残る。これにより、ほぼ $0.3\mu\text{m}$ のラインアンドスペースが形成される。このとき、マスクパターン13の側壁にはエッチング生成物14が付着するものとする。次いで、図1(c)に示すように、A r イオンの入射角度 α を 60° に変えて、更に印加直流電圧1000V、印加電流 0.5mA の条件で、A r イオンを照射する。これにより、ミリング角度 θ_1 が小さく、かつミリング角度 θ_2 が大きくなり、側壁のエッチング生成物14に対する異方性エッチングが主となる。

【0027】A r イオンの照射によりエッチング生成物14が除去され始めるとともに、マスクパターン13は隣接するマスクパターンの影にならない上部がエッチングされていく。入射角度 α が大きいか、エッチングの開始初期には、隣接するマスクパターンによってマスクパターン13の側壁への入射が妨害されてマスクパターン13の側壁の下の方に付着したエッチング生成物14にはA r イオンの照射が届かない。しかし、時間の経過とともに、隣接するマスクパターンの上部が除去されてくると、マスクパターン13の側壁の下の方にもA r イオンの照射が届くようになり、マスクパターン13の側壁のすべてのエッチング生成物14が除去される。

【0028】その後、図2(a)に示すように、酸素ガス圧力 1.5Torr の条件で、10分間、マスクパターン13をアッシングして除去すると、ほぼ $0.3\mu\text{m}$ のラインアンドスペースが現れる。以上のように、本発明の第1の実施の形態によれば、最初にマスクパターン13の間に露出するP t 膜12の面に対して垂直に近い方向からA r イオンを入射させてエッチングし、そのエッチング後に入射角度 α を大きい角度に変えてエッチングを続けている。ミリング角度 θ_1 が小さいときマスクパターン13の間に露出するP t 膜12が主に異方性エッチングされ、ミリング角度 θ_2 が小さいとき側壁に付着したエッチング生成物14が主として異方性エッチングされる。

【0029】上記のように、入射角度 α を2段階に変えたエッチングを行うことによって、化学的に安定なP t 膜12をスパッタエッチングし、かつマスクパターン13の側壁にエッチング生成物14を残さないようにする

ことができる。上記の第1の実施の形態では、マスクパターン13の側壁のエッチング生成物14は除去できるものの、物理的なエッチング方法のため下地の絶縁膜11がエッチングされてしまう。これを防止するため、被エッチング物を複数の異なる種類の導電膜からなる多層構造とし、各導電膜に必要な役割を持たせるようにしたらよいと考えた。例えば、絶縁膜上に下からTi膜、TiN膜、Ir膜及びPt膜を積層する。Pt膜は化学的に安定な膜であり、高誘電率絶縁膜と接したとき酸素との結合を抑制できる。Ir膜も化学的に安定な膜であるが、主な役割は酸素拡散防止のためである。TiN膜は化学的にエッチング可能な膜であり、かつシリコンに対するバリア性を有する。Ti膜も化学的にエッチング可能な膜であり、絶縁膜と密着させる役割もある。

【0030】上記のような構造にした場合、Pt膜及びIr膜と、TiN膜とはスパッタエッチングに対して選択性が有るかどうか、また、入射角度依存性はどうかなどが問題となる。これらを確認するため次のような実験を行った。TiN膜、Ir膜及びPt膜をそれぞれ絶縁膜の上に形成した実験試料と、TEOS-SiO₂膜とそのものの実験試料とを作成し、それぞれについてArイオンの入射角度 α に対するエッチングレート(nm/分)を調査した。入射角度 α を15°、30°、45°及び60°の4種類で変化させた。

【0031】実験結果を図6に示す。縦軸は線形目盛りが表されたエッチングレート(nm/分)を示し、横軸は線形目盛りで表されたミリング角度 α (°)を示す。同図に示すように、 $\alpha=15\sim45^\circ$ ではTiN膜のエッチングレートはPt膜及びIr膜のエッチングレートの1/2以下であり、選択エッチングが可能であるので、TiN膜をPt膜やIr膜の下地膜として用いることが可能である。なお、TEOS-SiO₂膜は $\alpha=30^\circ$ でPt膜やIr膜とエッチングレートが同じ程度であり、Pt膜やIr膜との選択性が無いことを確認できた。

【0032】(2)本発明の第2の実施の形態
図3(a)～(c)、図4(a)、(b)は第2の実施の形態に係るエッチング方法について示す断面図である。第1の実施の形態と異なるところは、Pt膜と絶縁膜との間にPt膜のエッチングの際絶縁膜を過剰エッチングから保護し、かつ下地の絶縁膜からのシリコンに対する高いバリア性を有する膜を挟んでいることである。

【0033】まず、図3(a)に示すように、不図示のシリコン基板上のシリコン酸化膜(絶縁膜)21の上に膜厚20nmのTi膜22、膜厚50nmのTiN膜23、膜厚100nmのIr膜24及び膜厚50nmのPt膜25を形成する。なお、Ti膜22及びTiN膜23が第1の導電膜を構成し、Ir膜24及びPt膜25が第2の導電膜を構成する。

【0034】次いで、Pt膜25上にレジスト膜を形成

した後、パターンニングし、幅0.3 μ m×長さ0.8 μ m、膜厚0.76 μ mの複数のマスクパターン26を間隔0.3 μ mで形成する。次に、図5の保持具33にシリコン基板を載置し、保持具33を回転させる。続いて、図3(b)に示すように、印加直流電圧1000V、印加電流0.5AでArイオンを照射し、マスクパターン26に従ってPt膜25及びIr膜24をエッチングする。このとき、Arイオンがマスクパターン26の間に露出するPt膜25及びIr膜24に達するように、Arイオンの入射角度 α を15°とする。この場合、ミリング角度 θ は15°と小さくなり、一方、側壁の膜面へのミリング角度 θ はほぼ75°と大きくなる。このため、マスクパターン26の間に露出するPt膜25及びIr膜24が主として異方性エッチングされる。

【0035】3分経過後、マスクパターン26の間に露出するPt膜25及びIr膜24がエッチングされてマスクパターン26の下にPt膜25a及びIr膜24aが残る。このとき、下地のTiN膜23はエッチングレートが小さいので、多少のオーバエッチングがあったとしても殆どエッチングされない。なお、マスクパターン26の側壁にはエッチング生成物27が付着するものとする。

【0036】次いで、図3(c)に示すように、Arイオンの入射角度 α を60°に変えて、更に印加直流電圧1000V、印加電流0.5AでArイオンを照射する。この場合、水平の膜面へのミリング角度 θ は60°と大きくなり、一方、側壁の膜面へのミリング角度 θ はほぼ30°と小さくなる。このため、側壁のエッチング生成物が主として異方性エッチングされる。

【0037】Arイオンの照射により隣接するマスクパターンの影になっていないマスクパターン26上部のエッチング生成物27が除去され始めるとともに、隣接するマスクパターンも上部からエッチングされていく。入射角度 α が大きい場合、エッチングの開始初期には、隣接するマスクパターンによってマスクパターン26の側壁への入射が妨害されてその側壁の下の方に付着したエッチング生成物27にはArイオンの照射が届かない。しかし、時間の経過とともに、隣接するマスクパターンの上部が除去されてくると、マスクパターン26の側壁の下の方にもArイオンの照射が届くようになり、凡そ3分経過後、その側壁のすべてのエッチング生成物27が除去される。

【0038】次に、図4(a)に示すように、流量180ccmのCl₂と流量200ccmのCHCl₃の混合ガスを用いたRIEにより、ガス圧20mTorr、RF電力200Wの条件で、1.5分間、TiN膜23及びTi膜22をエッチングする。このとき、マスクパターン26、Pt膜25a及びIr膜24aがマスクとして機能し、これらマスクパターン26等の下にTiN膜23a及びTi膜22aが残る。これにより、導電膜

の積層構造30が形成され、0.3 μ mのラインアンドスペースが形成される。また、下地のシリコン酸化膜21は Cl_2 、 $+\text{CHCl}_3$ の混合ガスに対して殆どエッチングされない。

【0039】その後、図4(b)に示すように、酸素ガス圧力1.5 Torrの条件で、10分間、マスクパターン26をアッシングして除去すると、ラインアンドスペースが現れる。以上のように、第2の実施の形態によれば、被エッチング物はシリコン酸化膜21側からT1膜22、T1N膜23、Ir膜24及びPt膜25という積層構造を有する。

【0040】Pt膜25及びIr膜24のエッチングの際、エッチング選択性のあるT1N膜23をその下地としているため、オーバエッチング及びそれにより段差が大きくなるのを防止し、かつシリコン酸化膜21を過剰エッチングから保護することができる。また、T1N膜23等は下地のシリコン酸化膜21からのシリコンに対する高いバリア性を有するので、Pt膜25の表面上にシリコン酸化膜等が生成するのを防止することができる。

【0041】(3) 本発明の第3の実施の形態
上記の実施の形態をもとに、本発明の第3の実施の形態に係る、上記積層構造の電極で高誘電体絶縁膜を挟んだ構造のキャパシタを有する半導体装置の製造方法について図7(a)~(c)、図8(a)、(b)及び図9を参照しながら説明する。

【0042】図9は半導体装置全体の構成を示す断面図である。同図に示すように、シリコン基板41上にゲート絶縁膜G11、G12を挟んでゲート電極G1、G2が形成されている。一方のゲート電極G1の両側のシリコン基板41にソース領域S1及びドレイン領域D1が形成され、他方のゲート電極G2の両側のシリコン基板41にソース領域S2及びドレイン領域D2が形成されている。また、これらはシリコン酸化膜からなる絶縁膜42aにより覆われ、絶縁膜42a上にキャパシタの下部電極51a、51bが形成されている。下部電極51a、51bは絶縁膜42aの開口に埋め込まれたプラグ43a、43bを介してソース領域S1、S2と接続されている。

【0043】更に、下部電極51a、51b上には膜厚50~300nmの高誘電率絶縁膜42bが形成され、その全面を覆って上部電極52が形成されている。下部電極51a、51bと高誘電率絶縁膜42bと上部電極52がキャパシタを構成する。高誘電率絶縁膜42bとして、高誘電体である、比誘電率200~300を有するチタン酸ストロンチウム膜(STO膜: SrTiO_3 膜)や、比誘電率500を有するチタン酸ストロンチウムバリウム膜(BST膜: $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ 膜)、又は強誘電体であるチタン酸ジルコン酸鉛膜(PZT: $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ 膜)又はタンタル酸

ストロンチウムビスマズ膜(SBT: $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 膜)等を用いることができる。また、下部電極51a、51bは、4層の金属膜の積層構造を有し、高誘電率絶縁膜42bと接する側から膜厚50nmのPt膜、膜厚100nmのIr膜、T1N膜及びT1膜となっている。T1N膜及びT1膜両層合わせた膜厚は50nmである。各金属膜は第2の実施の形態で説明した様な役割を有する。

【0044】次に、上記の半導体装置を製造する方法について説明する。図7(a)~(c)、図8(a)、

(b)は、キャパシタの下部電極の製造工程を示す断面図である。まず、図7(a)に示すように、シリコン酸化膜からなる絶縁膜42aの開口にプラグ43aを埋め込んだ後、スパッタ法により、それらの上にT1膜44、T1N膜45、Ir膜46及びPt膜47を順に形成する。なお、T1膜44及びT1N膜45が第1の導電膜を構成し、Ir膜46及びPt膜47が第2の導電膜を構成する。

【0045】続いて、下部電極51a上にレジスト膜を形成した後、パターンニングして下部電極51aを形成すべき領域を覆う膜厚約760nmのマスクパターン48を形成する。次いで、図7(b)に示すように、Aryオンを用いたイオンミリングにより、保持具33を回転させながら、印加直流電圧1000V、印加電流0.5Aの条件で、マスクパターン48に従ってPt膜47及びIr膜46をエッチングする。このとき、被エッチング物の膜面への入射角度 α を約15°としてAryオンを照射する。この場合、ミリング角度 θ は15°と小さくなり、一方、側壁の膜面へのミリング角度 θ はほぼ75°と大きくなる。このため、マスクパターン48の間に露出するPt膜47及びIr膜46が主として異方性エッチングされる。

【0046】この状態を3分間保持することで、露出したPt膜47及びIr膜46を除去し、マスクパターン48に覆われた部分にPt膜47a及びIr膜46aを残す。このとき、Pt膜47及びIr膜46の除去跡に下地のT1N膜45が露出し、Aryオンに曝されるが、エッチングレートが小さいので、多少のオーバエッチングがあってもT1N膜45はほとんどエッチングされない。なお、上記エッチング後にマスクパターン48の側壁にはエッチング生成物49が付着するとする。

【0047】次に、図7(c)に示すように、保持具33をより傾けて被エッチング物の膜面へのAryオンの入射角度 α を約60°として、印加直流電圧1000V、印加電流0.5Aの条件で、3分間、エッチングを続ける。入射角度 α を約60°とすることによりミリング角度 θ を大きくするとともに、ミリング角度 θ を小さく(30°)する。これにより、マスクパターン48の側壁のエッチング生成物49が主として異方性エッチングされる。

13

【0048】このとき、隣接するマスクパターン48同士が離れている場合、一方のマスクパターンは他方のマスクパターン48の影にならないので、マスクパターン48の側壁の下部から上部にわたってすべてのエッチング生成物49がエッチング初期からA r イオンに曝露されて、異方性エッチングされる。一方、隣接するマスクパターン48の間があまり離れていない場合、一方のマスクパターンが他方のマスクパターン48の影になり、エッチング初期には、マスクパターン48の側壁の上部のエッチング生成物49のみしかA r イオンにさらされない。時間が経過するにつれて、隣接するマスクパターンの上部が除去され、その除去部分は次第に下部に移行する。これにより、エッチング初期にA r イオンに曝露されなかったマスクパターン48の側壁の下部のエッチング生成物49もA r イオンに曝露されるようになって、除去される。

【0049】マスクパターン48の側壁のエッチング生成物49が除去された後、図8(a)に示すように、C l₂ + C H C l₃ の混合ガスを用いたR I Eにより、第2の実施の形態と同じ条件で、マスクパターン48の間に露出するT i N膜45及びT i 膜44をエッチングする。これにより、下部電極51aが形成される。このとき、C l₂ + C H C l₃ に対して絶縁膜42aは殆どエッチングを受けない。

【0050】次に、図8(b)に示すように、酸素を用いたアッシングにより、第1の実施の形態と同じ条件で、マスクパターン48を除去すると、下部電極51aの形成が完了する。その後、図9に示すように、高誘電率絶縁膜42bを形成した後、その上に下部電極51a、51bと同じP t 膜、I r 膜等を形成する。これにより、キャパシタが作成される。

【0051】以上のように、第3の実施の形態の半導体装置の製造方法によれば、下部電極51a、51bを形成する際、エッチング生成物49が残らない。これにより、このエッチング生成物49に起因して、下部電極51a、51b間がショートしたり、パーティクルが生じてC V D装置等が汚染されたりするのを防止することができる。

【0052】しかも下地のT i N膜45や絶縁膜42aがエッチングされないので、段差が大きくなってこの上に多層膜を形成することが困難になるという問題を回避することができる。また、下部電極51a、51bの上に高誘電率絶縁膜42b及び上部電極52を形成した場合、段差が大きくなることに起因して、上部電極52と下部電極51a、51bの間が狭くなることにより、絶縁性の低下が生じたり、寄生容量が増大したり、キャパシタの容量値がばらついたりしてしまうという問題も回避することができる。

【0053】なお、上記第2及び第3の実施の形態では、下部電極30、51a、51bとなる第1の導電膜

14

としてT i 膜22、44及びT i N膜23、45の積層構造を用いているが、T i N膜、T i 膜の単層膜或いはこれらを1以上含む多層膜を用いてもよい。また、第2の導電膜として、P t 膜24、47及びI r 膜25、46の積層構造を用いているが、耐酸化性や酸素バリア性を有し、化学的に安定な他の導電膜、P t 膜、I r 膜、R u 膜、I r O₂ 膜、或いはR u O₂ 膜の単層膜又はこれらの2以上の多層膜を用いてもよい。

【0054】また、絶縁膜としてシリコン酸化膜21、42aを用いているが、他の絶縁膜、例えばP S G膜、B P S G膜又はシリコン窒化膜等を用いてもよい。更に、スパッタエッチングのイオンとしてA r イオンを用いているが、活性或いは不活性を問わず他の種々のイオンを用いてもよい。また、第1の入射角度を15°とし、第2の入射角度を60°としているが、これに限られるものではない。更に、被エッチング物が異なれば、図6に示すエッチングレートの入射角度依存性も異なってくると考えられるので、そのような場合、第1の入射角度及び第2の入射角度を適宜適正な値に変えることが必要である。

【0055】さらに、R I Eでイオンの入射角度（異方性）を適宜変えることができるならば、使用可能である。

【0056】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、入射角度を2段階に変えたエッチングを行うことによって、被エッチング物のエッチングと、側壁に付着したエッチング生成物のエッチングを選択的に行うことができる。このため、被エッチング物をスパッタエッチングし、かつマスクパターンの側壁にエッチング生成物を残さないようにすることができる。これにより、エッチング生成物に起因して、パターンングされた被エッチング物間がショートするのを防止し、またC V D装置等がパーティクル等により汚染されるのを防止することができる。

【0057】また、被エッチング物として絶縁膜上に反応性エッチングが可能な第1の導電膜を形成し、その上に第2の導電膜を形成している。従って、第2の導電膜のスパッタエッチングの際、第1の導電膜により絶縁膜を過剰エッチングから保護することができる。更に、第1の導電膜と絶縁膜との間でエッチングの選択性を持たせることができるため、第1の導電膜の過剰エッチングがあっても、絶縁膜がエッチングされるのを防止することができる。これにより、段差の形成を防止することができるので、それらの上に多層膜を形成することが容易になり、また、第2の導電膜等を下部電極として用い、それらの上にキャパシタ絶縁膜及び上部電極を形成した場合、上部電極と下部電極との間隔が保たれるため、絶縁性の低下が生じたり、キャパシタの容量値がばらついたりするのを防止することができる。

【0058】更に、第1の導電膜であるT i N膜等は下

地の絶縁膜からのシリコンの拡散を阻止するため、第2の導電膜の表面上に低誘電率のシリコン酸化膜等が生成するのを防止することができる。また、第2の導電膜であるP₁膜等は化学的に安定なので、その上にキャパシタ絶縁膜となる高誘電率絶縁膜を形成した場合、高誘電率絶縁膜から供給される酸素により第2の導電膜の表面上に低誘電率の金属酸化膜等が生成するのを防止することができる。

【0059】以上により、キャパシタの容量値が低下するのを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1(a)～(c)は、本発明の第1の実施の形態に係るエッチング方法について示す断面図(その1)である。

【図2】図2(a)は、本発明の第1の実施の形態に係るエッチング方法について示す断面図(その2)である。図2(b)は平面図であり、図2(a)のI-I線断面図に相当する。

【図3】図3(a)～(c)は、本発明の第2の実施の形態に係るエッチング方法について示す断面図(その1)である。

【図4】図4(a)、(b)は、本発明の第2の実施の形態に係るエッチング方法について示す断面図(その2)である。

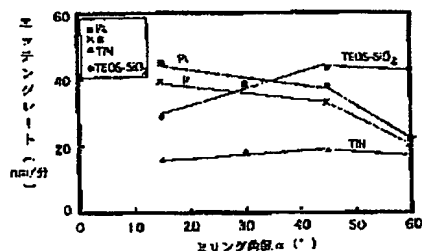
【図5】図5(a)は、本発明の実施の形態に係るエッチング方法に用いられるミリング装置の構成図であり、図5(b)はイオンミリング中の被エッチング部の部分断面図である。

【図6】図6は、本発明の実施の形態に係るエッチング方法に用いられる被エッチング物のエッチングレートのミリング角度依存性について示す特性図である。

【図7】図7(a)～(c)は、本発明の第3の実施の形態に係るエッチング方法について示す断面図(その1)である。

【図8】図8(a)、(b)は、本発明の第3の実施の*

【図6】



*形態に係るエッチング方法について示す断面図(その2)である。

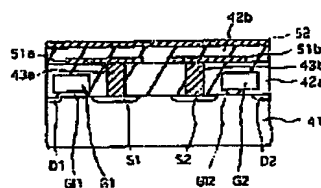
【図9】図9は、本発明の第3の実施の形態に係るエッチング方法により作成された半導体装置について示す断面図である。

【図10】図10(a)～(c)は、本願発明者の真意に係るP₁膜のスパッタエッチングについて示す断面図である。

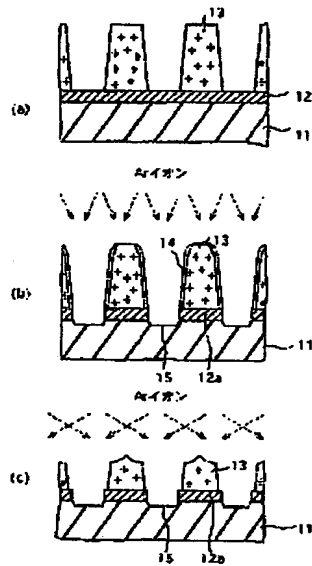
【符号の説明】

- 11, 21, 42a シリコン酸化膜、
- 12, 12a, 25, 25a, 47, 47a P₁膜、
- 13, 26, 48 マスクパターン、
- 14, 27, 49 エッチング生成物、
- 15 シリコン酸化膜の凹部、
- 22, 44, 44a Ti膜、
- 23, 45, 45a TiN膜、
- 24, 46, 46a Ir膜、
- 28 化学的に安定な膜の積層構造、
- 29 バリア膜の積層構造、
- 30 被エッチング物の積層構造、
- 31 仕切り壁、
- 31a エッチング室、
- 32 電子供給板、
- 33 保持具、
- 34 イオン銃、
- 41 シリコン基板、
- 42b 高誘電率絶縁膜、
- 43a, 43b プラグ、
- 51a, 51b 下部電極、
- 52 上部電極、
- S1, S2 ソース領域、
- D1, D2 ドレイン領域、
- G1, G2 ゲート電極、
- G11, G12 ゲート絶縁膜、

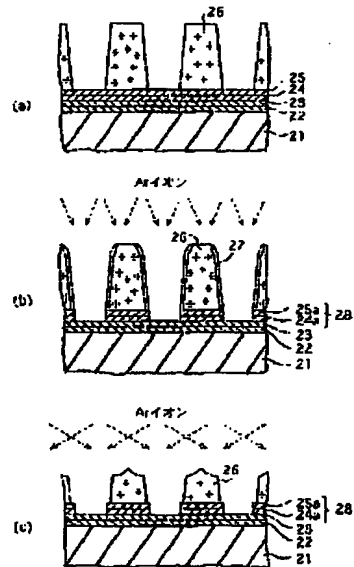
【図9】



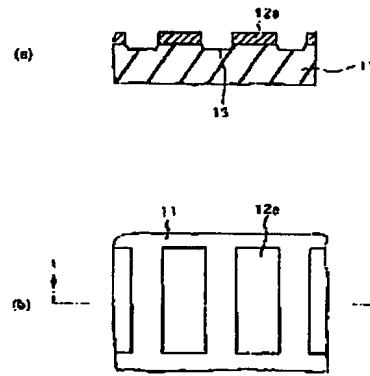
【図1】



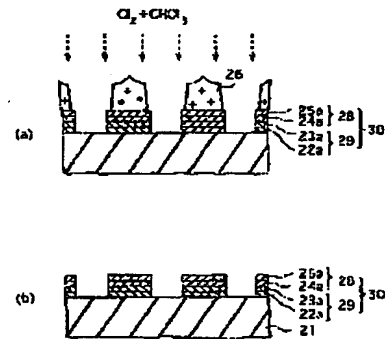
【図3】



【図2】



【図4】



【図8】

